

明 細 書

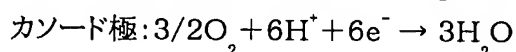
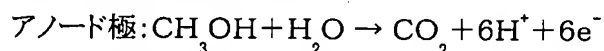
燃料電池システム

技術分野

- [0001] 本発明は、燃料電池と、燃料電池から排出される物質を浄化する浄化装置とを含む、燃料電池システムに関する。

背景技術

- [0002] 携帯用小型電子機器、例えば、携帯電話や携帯情報端末(PDA)、ノートPC、ビデオカメラ等の多機能化に伴い、機器の消費電力や連続使用時間は増加する傾向にある。これに対応するために、機器の電源の高エネルギー密度化が強く要望されている。現在、電源には、主にリチウム二次電池が使用されているが、2005年頃には、リチウム二次電池のエネルギー密度は、500Wh/Lもしくは200Wh/kg程度で限界を迎えると予測されている。よって、リチウム二次電池に替わる電源として、高分子電解質型燃料電池(PEFC)の早期実用化が期待されている。PEFCの中でも、特に、有機燃料を水素に改質せずに直接アノードに供給して発電する直接型燃料電池が有望視されている。有機燃料には、例えば、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル等が用いられる。直接型燃料電池は、有機燃料の持つ理論エネルギー密度の高さ、システムの簡素化、燃料貯蔵のしやすさ等の面で、注目され、活発な研究開発が行われている。
- [0003] 直接型燃料電池は、アノード、カソードおよびこれらの間に挟持された高分子電解質膜を具備し、アノードおよびカソードは、それぞれ高分子電解質膜と接する触媒層と、その外側に配されたガス拡散層とを具備する。アノードには、有機燃料と水との混合物が直接供給され、カソードには、酸化剤、例えば、酸素または空気が供給され、燃料と酸化剤との電気化学反応により電力が発生する。
- [0004] 例えばメタノールを有機燃料に用いた場合の直接型燃料電池(DMFC)の電極反応は、以下の通りである。



- [0005] すなわち、アノードでは、メタノールが水と反応して、二酸化炭素、プロトン、電子が生成する。プロトンは、電解質膜を通してカソードに到達する。カソードでは、酸素、プロトンと、外部回路を経由した電子とが結合して、水が生成する。従って、アノードで完全に理想的な反応が起こった場合には、アノードから排出される化学物質は、二酸化炭素(炭酸ガス)だけとなる。しかし、一般的には、アノードには濃度3〜30wt%のメタノール水溶液が供給されるため、反応に関与しなかったメタノールや大過剰の水がアノードから排出される。さらに、アノードから排出される物質には、副反応生成物(ホルムアルデヒド、蟻酸等)や、反応途中の化学物質が含まれることもある。
- [0006] メタノール、ホルムアルデヒドおよび蟻酸は、いずれも毒物劇物取締法の劇物に指定されている。また、ホルムアルデヒドは、シックハウス症候群の要因となるため、その放出量は厳しく制限されている。日本産業衛生学会による許容濃度等の勧告(2002年度)によれば、各物質の許容濃度は、メタノール:200ppm、ホルムアルデヒド:0.5ppm、蟻酸:5ppmである。ここで、許容濃度とは、1日8時間、週間40時間程度有害物質に暴露される場合に、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度をいう。さらに、ホルムアルデヒドに関しては、厚生労働省の室内濃度指針値0.08ppmが提示されている。
- [0007] 直接型燃料電池を搭載した電子機器を室内において長時間使用する場合、燃料電池から排出される物質中の未反応燃料もしくは副生成物の濃度を、上記した許容濃度を超えないように、低レベルに抑制することが必須である。この課題を解決することが直接型燃料電池の商品化への鍵を握るものと思われる。
- DMFCにおいては、アノードから排出されるメタノールと二酸化炭素とを分離する方法として、気化したメタノールと二酸化炭素との混合ガスを冷却し、メタノールの大部分を凝縮させる方法が提案されている。また、分離膜を用いて両者を分離し、二酸化炭素のみを外部に排出する方法も提案されている。
- [0008] しかし、前者の方法の場合、メタノールの蒸気圧が十分に低くなるまで排出ガスを冷却させる機構を、DMFCを搭載した電子機器内に設けることは、現実的には極めて困難である。後者の方法についても、メタノールと二酸化炭素との分離係数が十分に大きく、且つ二酸化炭素の透過速度の大きい分離膜がなければ、有効な方法とは

なり得ない。現状では、優れた機能を有する分離膜は得られていない。

[0009] 一方、排出ガス中のメタノール、ホルムアルデヒド等を、酸化触媒を用いて燃焼させ、浄化する方法や装置が提案されている。例えば、特許文献1は、直接型燃料電池システムに関するものではないが、メタノールと水を気化させるための蒸発器、この蒸発器をメタノール燃焼反応により加熱するための加熱器を具備する燃料電池システムを開示している。ここでは、加熱器から排出される未燃焼メタノールおよびアルデヒドを捕捉するためのトラップ触媒を用いることが提案されている。トラップ触媒には、未燃焼メタノールおよびアルデヒドを酸化するために、燃料電池から排出される水素や空気が供給される。

[0010] 特許文献2は、液体燃料を用いる直接型燃料電池システムを開示しており、電気化学反応で生成した反応生成物を気体と液体に分離する気液分離槽や、分離された気体に含まれる副生成物を吸収または分解するフィルタを用いることを提案している。また、フィルタには、貴金属触媒を担持させたハニカム層等が用いられている。

[0011] 特許文献3は、直接型燃料電池システムに関するものではないが、二酸化マンガおよび酸化第二銅を主成分として含有する酸化触媒を使用して、燃焼排ガス中に含まれる微量アルデヒドを酸化し、排ガスを脱臭する方法を提案している。また、酸化触媒が層状に充填された燃焼排ガスの脱臭用触媒ユニットが提案されている。

特許文献1:特開2001-17835号公報

特許文献2:特開2003-223920号公報

特許文献3:特開平9-206596号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献1が提案するトラップ触媒は、排ガスの通流が可能なハニカム担体の隔壁に担持されている。よって、排ガスのほとんどがハニカム担体の貫通孔を通過してしまい、メタノールやホルムアルデヒドがトラップ触媒に完全に捕捉されることはない。そのため、排ガスにおける所定物質の濃度を法的規制の許容濃度以下に低減することは困難である。

[0013] 特許文献2が提案する燃料電池システムの場合、上記したように、気体と液体とを

分離するための有効な方法は見出されておらず、気液分離槽によって完全な分離を行うことは困難である。また、触媒を担持したハニカム層をフィルタに用いたとしても、未反応燃料もしくは副生成物を完全に捕捉することは困難である。

[0014] さらに、特許文献2では、気体がフィルタを通過する際の圧力損失が大きいため、吐出圧の高いポンプ等の導入が必要となり、システム全体の大型化や電力ロスの増大を招く。同様に、特許文献3においても、排ガスとともに触媒燃焼用の空気がフィルタを通過するため、圧力損失が極めて大きくなるという問題がある。

[0015] 以上を鑑み、本発明は、燃料電池のアノードから排出される物質を高効率で浄化でき、且つ、浄化に必要な触媒燃焼用の空気を送る際に、圧力損失を小さく抑えることのできる燃料電池システムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、アノード、カソードおよびそれらの間に介在する電解質を含む燃料電池と、アノードから排出された物質を浄化する触媒層を具備する浄化装置とを含む燃料電池システムであって、浄化装置は、触媒層を含む多孔質シートおよびその両側に配された2つの流路を有し、一方の流路には、アノードから排出された物質が導入される導入口が設けられており、他方の流路には、空気が導入される導入口と、排出口とが設けられており、アノードから排出された物質は、多孔質シートを通過して、浄化された後に、前記排出口から排出されることを特徴とする燃料電池システムに関する。

[0017] アノードから排出された物質は、必ず触媒層を含む多孔質シートを通過してから排出されるため、未反応燃料もしくは副生成物のほとんどが触媒と接触する機会を有する。よって、未反応燃料もしくは副生成物は、高効率で触媒燃焼され、水と二酸化炭素に変わる。また、アノードから排出された物質は、予め空気と混合させることなく、触媒層を具備する浄化装置に導入され、空気とは別々に多孔質シートに到達する。そして、多孔質シート的一方から拡散してきた燃料と、他方から拡散してきた空気中の酸素とが、触媒層内部の活性点に接触して燃焼する。よって、アノードから排出された物質が、触媒層の活性点と接触できずに大量の空気によって押し流されることがなく、燃料が活性点と接触して酸素と反応するまでの滞留時間も長くなる。さらに、触媒

燃焼用の空気は、多孔質シートを通過させる必要がないため、触媒燃焼用の空気を送る際の圧力損失は小さく抑えることが可能である。

- [0018] 本発明は、燃料電池が、アノードに有機燃料を直接供給し、カソードに空気を供給する直接型燃料電池である場合において、特に有効である。有機燃料は、液体状態でアノードに直接供給することが好ましく、溶媒で薄めて溶液として供給することが特に好ましい。溶媒には、水を用いることが好ましい。
- [0019] 本発明によれば、アノードから排出される物質を回収して、再度アノードに供給することなく浄化する非循環型の燃料電池システムを実現することができる。非循環型の燃料電池システムでは、アノードへの燃料の供給量を、発電で消費される量に限りなく近づけることにより、アノードから排出される未反応燃料を極力低減させることが好ましい。非循環型の燃料電池システムは、燃料を循環させるための装置、例えばアノードから排出される物質を冷却する冷却器や気液分離器等が不要であり、コンパクトなシステム設計が可能となる。
- [0020] 多孔質シートは、触媒層およびその両側に配置された多孔質拡散層を具備する積層構造を有することが好ましい。多孔質拡散層を設けることにより、アノードから排出され、一方の流路に導入された物質や、他方の流路に導入された空気が、触媒層中に均一に供給されるようになる。また、触媒燃焼により生成する水や二酸化炭素を含んだ空気も、速やかに排出口から排出される。よって、触媒燃焼の効率の向上と、圧力損失の低減とを、高レベルで両立させることができる。
- [0021] 燃料電池のカソードから排出された空気にも、微量の一酸化炭素やその他の副生成物が含有される場合がある。よって、浄化装置に導入される空気は、燃料電池のカソードから排出された空気を含むことが好ましい。この場合、カソードから排出された空気に含まれる一酸化炭素や副生成物を、アノードから排出された未反応燃料もしくは副生成物と同時に、触媒燃焼により浄化することができる。
- [0022] 浄化装置内部の温度は、触媒層の触媒活性を高め、未反応燃料もしくは副生成物の燃焼効率を向上させる観点から、30〜80℃に設定することが好ましい。なお、浄化装置内部の温度が高いほど、触媒活性は高くなるが、携帯機器やシステムへの影響を考慮すると30〜80℃の範囲が適正である。

- [0023] 触媒層中の触媒は、白金単体または白金と他金属との合金もしくは混合物を含むことが好ましい。また、他金属には、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、オスmiumおよびイリジウムよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。白金は、酸素が存在する酸化雰囲気下でも安定であり、メタノールの酸化反応に対して高い触媒活性を示す。よって、白金を用いることで、低温環境下でも触媒燃焼の効率を向上させることができる。
- [0024] 有機燃料は、少なくともメタノールを含むことが好ましい。メタノールは、理論エネルギー密度が高く、貯蔵が容易であり、安価であるというメリットがある。メタノールは、メタノール水溶液としてアノードに直接供給することが好ましい。

発明の効果

- [0025] 本発明によれば、燃料電池システムにおいて、燃料電池のアノードから排出される物質を高効率で浄化でき、且つ、浄化に必要な触媒燃焼用の空気を送る際に、圧力損失を小さく抑えることができる。本発明によれば、アノードから排出される物質を再度アノードに循環させることなく浄化する非循環型の燃料電池システムを実現することができ、コンパクトなシステム設計が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明に係る浄化装置の一例の拡大断面図である。
[図2]本発明の燃料電池システムの一例を示す概略図である。
[図3]本発明の燃料電池システムの別の一例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 第1実施形態

図1は、本発明に係る浄化装置の一例の拡大断面図である。浄化装置1の中心部には、未反応燃料もしくは副生成物の触媒燃焼の場となる多孔質シート2が設置されている。多孔質シート2は、触媒層3およびこれを挟持する一対の多孔質拡散層4からなる。多孔質シートの両側には、それぞれ、アノードから排出された物質が導入される流路10と、空気が導入される流路12とが設けられている。流路10には、アノードから排出された物質が導入される導入口11だけが設けられており、排出口は設けられていない。一方、流路12には、空気が導入される導入口13と、排出口14とが設け

られている。

- [0028] 多孔質シート2の周縁部には、ガスシール材5が配されており、多孔質シート2の両面には、ガスシール材の厚みとほぼ同一の多孔質拡散層4'が配されており、各流路から液や空気がリークするのを防止している。多孔質拡散層4'は、多孔質シート2の一部と見なしてもよい。ガスシール材5が配された多孔質シート2は、それぞれ平坦面に溝を有する樹脂含浸黒鉛板6aおよび6bにより挟持されている。樹脂含浸黒鉛板6aに形成された溝は、アノードから排出された物質が導入される流路10となり、樹脂含浸黒鉛板6bに形成された溝は、空気が導入される流路12となる。樹脂含浸黒鉛板6aおよび6bの外側には、それぞれ浄化装置の温度を制御するためのヒータ7aおよび7bが設置されている。ヒータ7aおよび7bの更に外側には、端板8aおよび8bが配されており、これらは締結ボルト9によって固定されている。なお、流路の形状は任意である。また、樹脂含浸黒鉛板以外の材料によって流路を設けることもできる。
- [0029] 図2は、本発明の燃料電池システムの一例を示す概略図である。燃料電池15は、電解質16を挟持するアノード17およびカソード21からなり、アノード17およびカソード21には、それぞれ燃料および酸化剤が供給される。燃料電池15には、通常、その温度を制御するためのヒータ(図示せず)が設置されている。アノード17には隣接する燃料流路(図示せず)が設けられており、燃料流路にポンプ19を介して燃料タンク18から燃料が直接移送される。一方、カソード21には隣接する酸化剤流路(図示せず)が設けられており、酸化剤流路にポンプ20を介して外気から空気が移送される。
- [0030] 燃料流路の出口は、浄化装置1の導入口11と連通している。燃料電池15で発電により消費されなかった燃料は、流路10に導入される。例えば有機燃料の水溶液をアノードに供給する直接型燃料電池を含むシステムの場合、未反応燃料を含む水溶液もしくはその蒸気が、導入口11から流路10に導入される。流路10に導入された水溶液もしくはその蒸気は、多孔質拡散層4に浸透し、触媒層3に到達する。
- [0031] 一方、浄化装置1の導入口13からは、空気ポンプ22を介して、流路12に空気が供給される。空気中の酸素は、多孔質拡散層4を拡散して、触媒層3に到達する。空気は外気から供給してもよいが、燃料電池15の酸化剤流路の出口と、浄化装置1の導入口13とを連通させ、カソードから排出された空気を用いることにより、さらに環境負

荷の小さなシステムの構築が可能である。

- [0032] 水溶液もしくはその蒸気が触媒層3を通過する間に、未反応燃料は触媒層3に到達した酸素と反応し、水や二酸化炭素に変わる。このときヒータ7aおよび7bにより、浄化装置内部の多孔質シートの温度を30〜80℃に設定することにより、触媒層3の触媒活性が高まり、未反応燃料は高効率で燃焼する。その後、導入口13から導入された空気とともに、水や二酸化炭素が、排出口14から排出される。
- [0033] 触媒層は、未反応燃料もしくは副生成物の燃焼に対して活性のある物質を特に限定なく用いることができるが、例えば触媒金属を担持した導電性炭素粒子を含む薄膜が好ましく用いられる。触媒層の厚さは、例えば10〜50 μm 程度で十分であるが、特に限定されない。触媒金属には、例えば、白金、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等が用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0034] 多孔質拡散層には、様々な多孔質材料を用いることができるが、未反応燃料、空気、二酸化炭素等の拡散性に優れた材料を用いることが好ましい。例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス等が多孔質拡散層として好適である。多孔質拡散層の厚さは、例えば100〜500 μm 程度であるが、特に限定されない。
- [0035] 本発明は、有機燃料を用いる直接型燃料電池を含むシステムに好適である。有機燃料は、特に限定されないが、メタノール、ジメチルエーテル、エチレングリコール等を用いることができる。これらの有機燃料は、水溶液として用いることが望ましい。
- [0036] 第2実施形態
- 図3は、本発明の燃料電池システムの別の一例を示す概略図である。第1実施形態と同様の構成要素には、図2と同一の参照符号を付している。第1実施形態では、アノードから排出される物質を回収して、再度アノードに供給することなく浄化し、外部へ排出する非循環型システムについて説明したが、ここでは循環型システムについて説明する。
- [0037] 図3の燃料電池システムは、燃料電池15のアノードから排出された物質を回収して冷却する冷却器23と、冷却された物質を気体成分と液体成分とに分離する気液分離器24とを具備する。アノードから排出された物質は、冷却器23で冷却された後、

気液分離器24で可能な限り気体成分と液体成分とに分離される。気液分離器24で分離された気体成分は、浄化装置1の導入口11から流路10に導入され、多孔質シート2を通過する際に浄化される。すなわち、ポンプ22を介して供給される空気中の酸素により酸化され、水や二酸化炭素に変わった後、大気中に放出される。一方、液体成分は、燃料タンク18に回収される。

[0038] 燃料タンク18内には、例えば有機燃料の水溶液が貯蔵されている。水溶液中の燃料濃度は、濃度センサ25を用いて常時モニタされており、燃料タンク18内の燃料濃度が一定水準よりも低下した際には、有機燃料を貯蔵する原液タンク26から、バルブ27を通して、有機燃料が適宜補充される。このような燃料濃度の調整は、自動制御システムにより行うことが好ましい。

[0039] 循環型のシステムでは、燃料電池のアノードから排出された物質から未反応燃料のほとんどが回収され、その後、気体成分だけが浄化装置で浄化される。よって、浄化装置内部の温度が比較的低温、例えば60℃以下、50℃以下、40℃以下、もしくは30℃以下に設定されていても、十分な浄化を行うことができる。

[0040] 次に、本発明の燃料電池システムについて、実施例と比較例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] 《実施例1》

本発明の第1実施形態に係る非循環型の燃料電池システムを構成した。まず、以下の要領で、燃料電池のアノードから排出された物質を浄化するための浄化装置を作製した。

平均一次粒子径30nmの導電性炭素粒子(オランダ、AKZOChemie社製のケッチェンブラックEC)50重量部に、触媒金属である平均粒径30Åの白金とルテニウムとを、それぞれ25重量部ずつ担持させたものを触媒担持粒子とした。この触媒担持粒子をイソプロパノール水溶液に分散させた分散液と、高分子電解質をエチルアルコール水溶液に分散させた分散液とを混合した。得られた混合液を、ビーズミルで攪拌し、高分散状態の触媒ペーストを調製した。触媒ペースト中の触媒担持粒子と高分子電解質との重量比は1:1とした。なお、高分子電解質としては、パーフルオロカーボンスルホン酸イオノマー(旭硝子(株)製のフレミオン)を用いた。

- [0042] 触媒ペーストをスプレー法により多孔質拡散層である厚さ $180\mu\text{m}$ のカーボンペーパー(東レ(株)製のTGP-H060)上に塗布し、塗膜を大気中常温で12時間乾燥させることで、外寸 $60\text{mm}\times 60\text{mm}$ 、厚み $30\mu\text{m}$ の触媒層を形成させた。なお、触媒層に含まれる白金およびルテニウム量は、それぞれ $2\text{mg}/\text{cm}^2$ (それぞれ 72mg)とした。触媒層上に、さらに多孔質拡散層となるカーボンペーパーを積層した後、全体をプレスした。こうして、触媒層およびその両側に配された多孔質拡散層を含む多孔質シートを得た。
- [0043] この多孔質シートの周縁部にガスシール材を配し、さらに、図1のように多孔質シートの上面と下面に上記カーボンペーパーを積層した後に、一对の厚さ 5mm の樹脂含浸黒鉛板で挟持した。樹脂含浸黒鉛板の多孔質シートとの対向面には、予め幅 2mm 、深さ 2mm のサーペンタイン型の流路を形成した。一方の樹脂含浸黒鉛板の流路には導入口だけを設け、他方の樹脂含浸黒鉛板の流路には導入口と排出口を設けた。両方の流路形状は同一とした。各樹脂含浸黒鉛板の外側に、シート状の温度制御用ヒータを配し、更にその外側に端板を配し、締結ボルトで端板同士を固定することで、浄化装置を完成させた。浄化装置の内部温度はヒータにより 60°C に保持した。
- [0044] 上記浄化装置を用いて、図2に示すような燃料電池システムAを構成した。燃料電池には、アノード、カソードおよび高分子電解質膜からなる単セル10個を積層したスタックを用いた。燃料電池のアノードには燃料タンクから燃料ポンプを介してメタノール水溶液を供給した。また、カソードには外気から空気ポンプを介して空気を供給した。浄化装置の導入口だけを有する流路には、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気を導入し、他方の樹脂含浸黒鉛板の流路には、ポンプを介して外気から空気を供給した。
- [0045] 《実施例2》
- 浄化装置の作製において、多孔質拡散層上に触媒層を形成した後、触媒層上にさらなる多孔質拡散層を積層せず、導入口だけを有する流路を触媒層と直接対向させたこと以外、実施例1と同様の構造の浄化装置を作製した。次に、この浄化装置を用いたこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムB)を構成し、導入口だけを有する流路には、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気を

導入し、導入口と排出口を有する流路に空気を供給した。

[0046] 《実施例3》

多孔質シートの配置を逆にしたこと以外、実施例2と同様の浄化装置を作製した。すなわち、ここでは導入口と排出口を有する流路を触媒層と直接対向させた。次に、この浄化装置を用いたこと以外、実施例2と同様の燃料電池システム(システムC)を構成し、導入口だけを有する流路には、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気を導入し、導入口と排出口を有する流路に空気を供給した。

[0047] 《実施例4》

浄化装置の内部温度をヒータで40℃に保持したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムD)を構成した。

[0048] 《実施例5》

浄化装置の内部温度をヒータで30℃に保持したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムE)を構成した。

[0049] 《実施例6》

雰囲気温度を20℃より低く設定し、浄化装置の内部温度をヒータで20℃に保持したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムE)を構成した。

[0050] 《実施例7》

浄化装置が具備する導入口と排出口を有する流路に、ポンプを介して燃料電池のカソードから排出された空気を導入したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムG)を構成した。

[0051] 《比較例1》

燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気と空気とを予め混合させた後に、浄化装置が具備する導入口だけを有する流路に導入し、導入口と排出口を有する流路には外気から空気を供給しなかったこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システム1)を構成した。

[0052] 《比較例2》

実施例1と同様に調製した触媒ペースト中にセラミック製の厚さ10mmのハニカム構造体(貫通孔の断面形状は一辺2mmの六角形)を浸漬させることで、白金および

ルテニウムを含む触媒粒子をハニカム構造体に担持させた。ハニカム構造体に担持させる白金およびルテニウム量は、それぞれ72mgとした。

[0053] 次に、このハニカム構造体を多孔質シートの代わりに用いたこと以外、実施例1と同様の構造の浄化装置を作製した。次いで、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気と、空気とを、予め混合させた後に、浄化装置が具備する導入口だけを有する流路に導入し、導入口と排出口を有する流路には外気から空気を供給しなかったこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システム2)を構成した。

[0054] 《比較例3》

樹脂含浸黒鉛板のサーペンタイン型流路に、触媒ペーストをスプレー法により塗布し、乾燥させて触媒層を形成した。触媒層中の白金およびルテニウム量は、それぞれ72mgとした。その後、樹脂含浸黒鉛板の流路側を別の樹脂含浸黒鉛板の平坦面で覆った。流路には導入口と排出口を設けた。この樹脂含浸黒鉛板の組み合わせをヒータと端板で挟持したこと以外、実施例1と同様にして、浄化装置を作製した。

[0055] 次に、この浄化装置を用い、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気と空気とを予め混合させた後に、浄化装置の流路に導入したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システム3)を構成した。

[0056] 実施例1～7のシステムA～Gおよび比較例1～3のシステム1～3について、浄化装置による触媒燃焼の効率(浄化率)と、圧力損失とを、以下の要領で評価した。結果を表1に示す。

[0057] [評価1]

(i) 浄化率

燃料電池の燃料タンク内には、濃度2mol/Lのメタノール水溶液を充填した。メタノール水溶液は、燃料ポンプにより、燃料タンクから燃料電池のアノードに、単セルあたりの燃料流量が0.4ml/分となるように直接供給した。燃料電池のカソードには、単セルあたりの空気流量が1L/分となるように、空気ポンプを用いて、外気から空気を供給した。燃料電池の温度は60℃に設定した。その後、電流密度100mA/cm²で燃料電池を連続発電させた。その際、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気に含まれるメタノール量は、 1.56×10^{-3} mol/分であった。

[0058] アノードから排出された水溶液もしくはその蒸気は、全て浄化装置の所定の導入口に導入し、酸化による浄化を行った。浄化装置に導入する空気の流量は、1L/分とした。浄化装置から排出された浄化後の水溶液もしくはその蒸気に含まれるメタノール量を α (mol/分)とし、下記の式に α を代入して浄化率を算出した。

$$\text{浄化率}(\%) = \{(1.56 \times 10^{-3} - \alpha) / 1.56 \times 10^{-3}\} \times 100$$

[0059] (ii) 圧力損失

実施例1〜7については、浄化装置に流量1L/分で空気を導入する際の圧力損失値を測定した。また、比較例1〜3については、燃料電池のアノードから排出された物質と空気との混合物を浄化装置に流量1L/分で導入する際の圧力損失値を測定した。

[0060] [表1]

	浄化装置				評価	
	触媒層の設置場所	空気の導入法	導入空気	温度	浄化率 (%)	圧力損失 (kPa)
システムA	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	60℃	99.8	0.12
システムB	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	60℃	97.1	0.12
システムC	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	60℃	95.8	0.12
システムD	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	40℃	96.2	0.12
システムE	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	30℃	93.8	0.12
システムF	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	通常の空気	20℃	91.1	0.12
システムG	多孔質シート	アノードからの排出物質と分離	アノードからの排出空気	60℃	99.6	0.12
システム1	多孔質シート	アノードからの排出物質と予め混合	通常の空気	60℃	95.4	5.38
システム2	ハニカム構造体	アノードからの排出物質と予め混合	通常の空気	60℃	76.4	0.24
システム3	サーベントパイプ流路	アノードからの排出物質と予め混合	通常の空気	60℃	68.6	0.15

[0061] システムA～Gでは、燃料電池のアノードから排出された物質が導入される浄化装置の流路には、導入口だけが設けられているため、アノードから排出された物質は、すべて触媒層を含む多孔質シートを通過することになる。よって、メタノールは、すべ

で触媒と接触することができ、触媒燃焼により分解されることになる。表1でもシステムA〜G浄化率は高くなっている。

[0062] システムAとシステムB、Cとを比較すると、触媒層を多孔質拡散層で挟持した多孔質シートを用いたシステムAの浄化率が特に高くなっている。これは、触媒層の両側に配された多孔質拡散層の作用により、アノードから排出されるメタノールや空気中の酸素の触媒層への供給が良好となり、且つ、メタノールの分解で生成する二酸化炭素や水を含んだ空気の触媒層からの排出が良好となるためと考えられる。

[0063] システムA、D、EおよびFを比較すると、浄化装置内部の温度を高くすることにより、浄化率が向上することがわかる。これは、触媒活性が高まり、メタノールの燃焼効率が高められるためである。

[0064] システムAとシステムGとの比較からは、浄化装置に導入する空気として、燃料電池のカソードから排出された空気を用いても、外気から空気を導入する場合と同等の効果が得られることがわかる。

[0065] システムAと比較例のシステム1とを比較すると、システム1の方が浄化率が低下している。これは、アノードから排出された物質が、空気と予め混合された後に触媒層を含む多孔質シートに連続供給されるため、メタノールと酸素とが触媒の活性点に吸着して反応するための滞留時間が短くなるためと考えられる。

[0066] さらに、システムAと比較例のシステム1とを比較すると、システム1の方が圧力損失が大幅に増大している。これは、アノードから排出された物質とともに空気が多孔質シートを通過するためと考えられる。一方、システム2、3の場合、圧力損失は小さいものの、浄化率がシステムA〜Gに比べて大きく低下している。これは、ハニカム構造体や流路に担持された触媒層では、水溶液中のメタノールを完全に捕捉することができないためと考えられる。すなわち、ハニカム構造体の貫通孔や流路をメタノールが素通りする確率が高くなり、浄化率が著しく低下したものと考えられる。

[0067] 《実施例8》

本発明の第2実施形態に係る循環型の燃料電池システムを構成した。

燃料電池のアノードから排出された物質を浄化するための浄化装置は、実施例1と同様に作製した。ただし、浄化装置の内部温度は30℃に保持した。

- [0068] 上記浄化装置を用いて、図3に示すような燃料電池システムHを構成した。燃料電池には、実施例1と同様のアノード、カソードおよび高分子電解質膜からなる単セル10個を積層したスタックを用いた。燃料電池のアノードには燃料タンクから燃料ポンプを介してメタノール水溶液を供給した。また、カソードには外気から空気ポンプを介して空気を供給した。
- [0069] 燃料電池のアノードから排出された物質は、25℃に設定された冷却器を通過させた後、ポリテトラフルオロエチレン製の気液分離器に導入し、気体成分と液体成分とを分離させた。
- [0070] 液状成分は、ほとんどが未反応メタノールと水であるため、燃料タンクに適宜回収した。燃料タンクのメタノール水溶液中のメタノール濃度は、濃度センサを用いて常時モニタした。メタノール濃度が1.8mol/Lよりも低下すると、2mol/Lに戻るまで原液タンクからメタノールを燃料タンクに補充した。このような濃度制御は、原液タンクと燃料タンクとを連通させる配管に設けられたバルブの調整により行った。バルブの開閉は、濃度センサと連絡する自動制御システムにより制御した。
- [0071] 気体成分は、ほとんどが二酸化炭素と水蒸気であるが、微量のメタノール蒸気が含まれているため、浄化装置の導入口だけを有する流路に導入した。浄化装置の導入口と排出口を有する流路には、ポンプを介して外気から空気を供給した。
- [0072] 《実施例9》
雰囲気温度を20℃より低く設定し、浄化装置の内部温度をヒータで20℃に保持したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システムI)を構成した。
- [0073] 《比較例4》
多孔質シート代わりにハニカム構造体を含む比較例2と同様に作製した浄化装置を用い、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気と空気とを予め混合させた後に、浄化装置の導入口だけを有する流路に導入し、導入口と排出口を有する流路には外気から空気を供給しなかったこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システム4)を構成した。
- [0074] 《比較例5》
樹脂含浸黒鉛板のサーペンタイン型流路に触媒層を有する比較例3と同様に作製

した浄化装置を用い、燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気と空気とを予め混合させた後に、浄化装置の流路に導入したこと以外、実施例1と同様の燃料電池システム(システム5)を構成した。

[0075] 実施例8、9のシステムH、Iおよび比較例4、5のシステム4、5について、浄化装置による触媒燃焼の効率(浄化率)と、圧力損失とを、以下の要領で評価した。結果を表2に示す。

[0076] [評価2]

(i) 浄化率

燃料電池の燃料タンク内には、濃度2mol/Lのメタノール水溶液を充填した。メタノール水溶液は、燃料ポンプにより、燃料タンクから燃料電池のアノードに、単セルあたりの燃料流量が2.0ml/分となるように直接供給した。燃料電池のカソードには、単セルあたりの空気流量が1L/分となるように、空気ポンプを用いて、外気から空気を供給した。

[0077] 燃料電池の温度は60℃に設定した。その後、電流密度100mA/cm²で燃料電池を連続発電させた。燃料電池のアノードから排出された水溶液もしくはその蒸気は、25℃に設定された冷却器を通過させて冷却し、気液分離器で液体成分を回収した。分離された気体成分に含まれているメタノール量は、 3.43×10^{-5} mol/分であった。

[0078] 分離された気体成分は、全て浄化装置の所定の導入口に導入し、酸化による浄化を行った。浄化装置に導入する空気の流量は、1L/分とした。浄化装置から排出された浄化後の気体成分に含まれるメタノール量を β (mol/分)とし、下記の式に α を代入して浄化率を算出した。

$$\text{浄化率(\%)} = \{(3.43 \times 10^{-5} - \beta) / 3.43 \times 10^{-5}\} \times 100$$

[0079] (ii) 圧力損失

実施例8、9については、浄化装置に流量1L/分で空気を導入する際の圧力損失値を測定した。また、比較例4、5については、燃料電池のアノードから排出された物質と空気との混合物を浄化装置に流量1L/分で導入する際の圧力損失値を測定した。

[0080] [表2]

	浄化装置			評価	
	触媒層の設置場所	浄化装置 空氣の導入法	導入空氣	温度	浄化率 (%)
システムH	多孔質シート	7ノドからの排出 物質と分離	通常の空氣	30℃	99.9
システムI	多孔質シート	7ノドからの排出 物質と分離	通常の空氣	20℃	99.8
システム4	ハニカム構造体	7ノドからの排出 物質と予め混合	通常の空氣	30℃	92.4
システム5	4-ベンツイン流路	7ノドからの排出 物質と予め混合	通常の空氣	30℃	89.6
					0.12
					0.12
					0.15

[0081] 表2から明らかなように、システムH、Iでも、システムAと同等以上に浄化率が高くなっている。一方、システム4、5では、圧力損失は小さいものの、浄化率が低くなる傾向

向があった。これは、ハニカム構造体や流路に担持された触媒層では、水溶液中のメタノールを完全に捕捉することができないことに加え、30℃程度の低温環境下では、触媒の活性化も不十分であるためと考えられる。

- [0082] 上記実施例では、有機燃料としてメタノールを用いる直接型燃料電池(DMFC)を含むシステムについて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、メタノール以外の有機燃料、例えばジメチルエーテル、エチレングリコール等を用いた燃料電池システムにも適用できる。

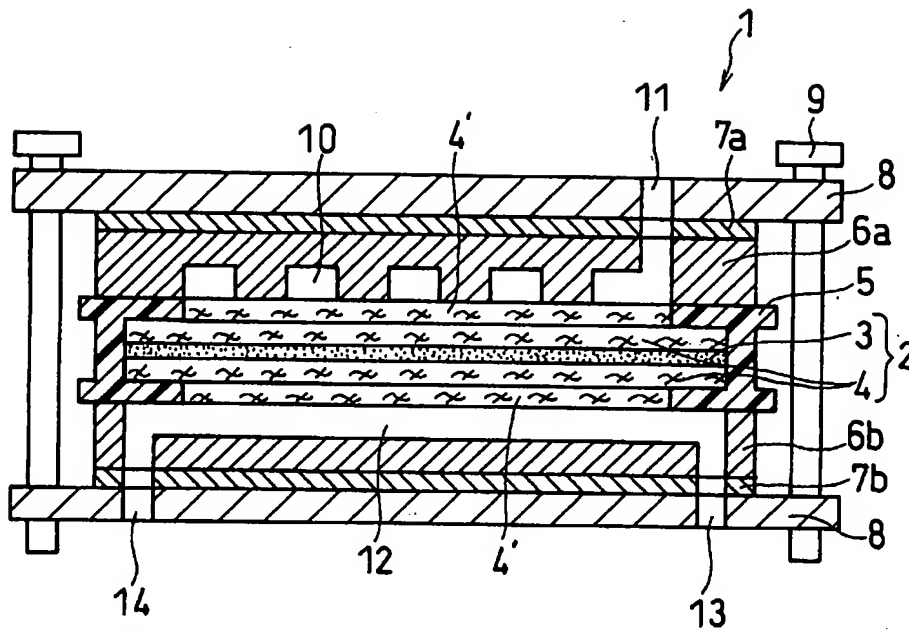
産業上の利用可能性

- [0083] 本発明の燃料電池システムは、燃料電池を電源に用いる様々なシステムに、特に限定なく適用することができるが、特に、携帯用小型電子機器、例えば、携帯電話や携帯情報端末(PDA)、ノートPC、ビデオカメラ等の電源システムとして有用である。また、本発明の燃料電池システムは、例えば、電動スクータ、電気自動車、ハイブリッド自動車等の電源システムとしても有用である。

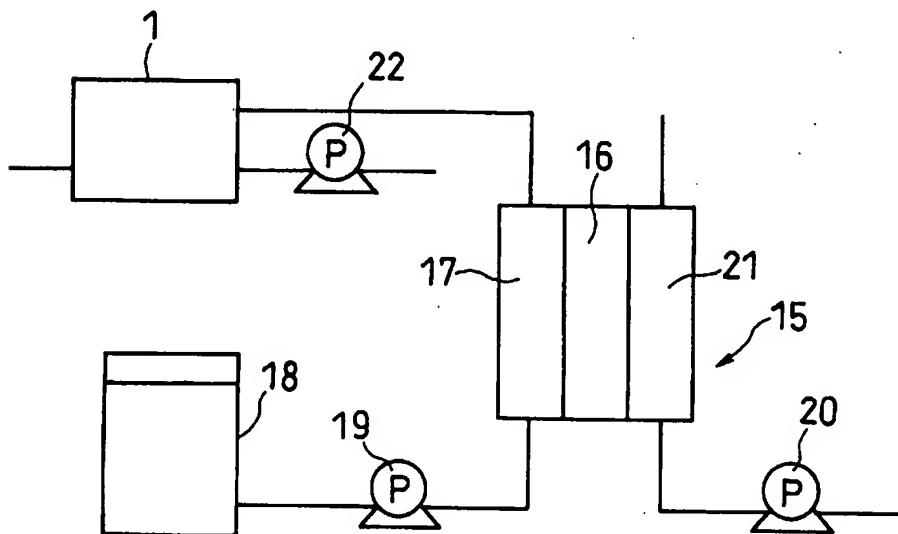
請求の範囲

- [1] アノード、カソードおよび前記アノードと前記カソードとの間に介在する電解質を含む燃料電池と、前記アノードから排出された物質を浄化する触媒層を具備する浄化装置とを含む燃料電池システムにおいて、
前記浄化装置は、前記触媒層を含む多孔質シートおよびその両側に配された2つの流路を有し、
一方の流路には、前記アノードから排出された物質が導入される導入口が設けられており、
他方の流路には、空気が導入される導入口と、排出口とが設けられており、
前記アノードから排出された物質は、前記多孔質シートを通過して前記排出口から排出されることを特徴とする燃料電池システム。
- [2] 前記燃料電池は、前記アノードに有機燃料を直接供給し、前記カソードに空気を供給する直接型燃料電池である請求項1記載の燃料電池システム。
- [3] 前記アノードから排出される物質を回収して、再度アノードに供給することなく浄化する請求項2記載の燃料電池システム。
- [4] 前記多孔質シートが、触媒層およびその両側に配置された多孔質拡散層を具備する積層構造を有する請求項1記載の燃料電池システム。
- [5] 前記他方の流路に導入される空気が、前記カソードから排出された空気を含む請求項1記載の燃料電池システム。
- [6] 前記浄化装置内部の温度を30〜80℃とする請求項1記載の燃料電池システム。
- [7] 前記触媒層中の触媒が、白金単体または白金と他金属との合金もしくは混合物を含み、前記他金属が、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、オスミウムおよびイリジウムよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載の燃料電池システム。
- [8] 前記有機燃料が、少なくともメタノールを含む請求項2記載の燃料電池システム。

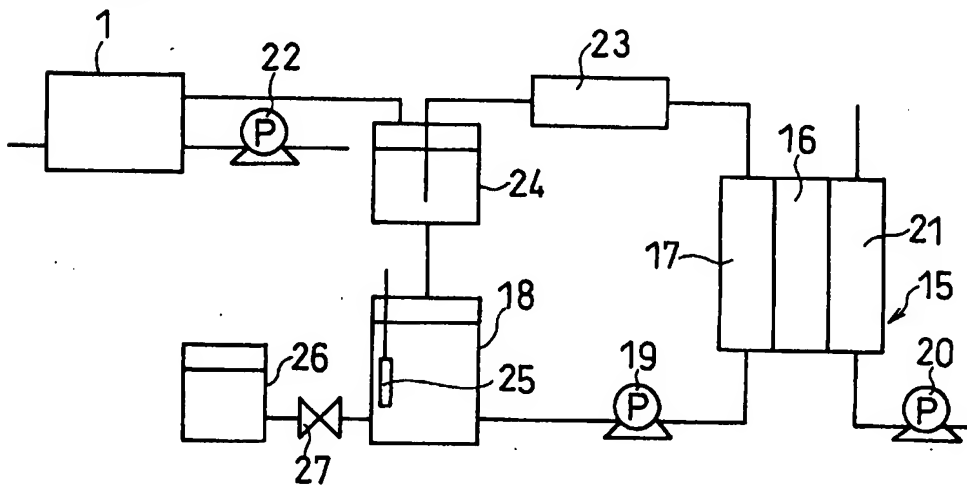
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/04, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/04, 8/10, B01D53/34, 53/36, F23C11/00, F23D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-25959 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Par. Nos. [0019] to [0026], [0035], [0039], [0042] to [0044]; Figs. 1, 7 (Family: none)	1-8
P, A	JP 2005-505738 A (ENERGY RELATED DEVICES, INC.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims 1, 5, 10; Par. Nos. [0025], [0032]; Figs. 1, 8 & WO 2003-031874 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 2005 (24.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-223920 A (Yuasa Corp.), 08 August, 2003 (08.08.03), Par. Nos. [0013], [0015]; Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 49-34092 B1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 September, 1974 (11.09.74), Column 2, lines 3 to 12; Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2001-313059 A (Toyota Motor Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01), Par. Nos. [0015] to [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 9-92311 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97), Par. Nos. [0026], [0027]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-8
A	US 2003/0138677 A1 (Walter Preidel), 24 July, 2003 (24.07.03), & JP 2004-507048 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M8/04, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M8/04, 8/10
B01D53/34, 53/36
F23C11/00, F23D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2005-25959 A (松下電器産業株式会社) 2005.01.27, 段落 0019-0026, 段落 0035, 段落 0039, 段落 0042-0044, 図 1, 図 7 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2005-505738 A (エナジー リレーテッド デバイシーズ インク) 2005.02.24, 請求項 1, 請求項 5, 請求項 10, 段落 0025, 段落 0032, 図 1, 図 8 & WO 2003-031874 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-223920 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003.08.08, 段落 0013, 段落 0015, 図 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 49-34092 B1 (日立化成工業株式会社) 1974.09.11, 第 2 欄第 3-12 行, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-313059 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.11.09, 段落 0015-0018, 図 1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-92311 A (三洋電機株式会社) 1997.04.04, 段落 0026, 段落 0027, 図 1, 図 2 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2003/0138677 A1 (Walter Preidel) 2003.07.24, & JP 2004-507048 A	1-8